

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-041049

(43)Date of publication of application : 13.02.2003

(51)Int.Cl.

C08J 11/24
B01J 3/00
C07C 37/01
C07C 68/06
// C07C 39/16
C07C 69/96
C08L 69:00

(21)Application number : 2001-234502

(71)Applicant : KANSAI RESEARCH INSTITUTE

(22)Date of filing : 02.08.2001

(72)Inventor : KAWASHIMA FUMITO
KITAGAWA HIROHISA
DEN KEIICHI
SAKAI ATSUSHI

(54) RECYCLING METHOD FOR POLYCARBONATE RESIN**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a recycling method for a polycarbonate resin, with which side reactions are suppressed and which has a slight adverse effect on the environment.

SOLUTION: The polycarbonate resin is mixed with an alcohol in a subcritical or supercritical state and decomposed by transesterification to produce a dihydroxy compound and/or a carbonate compound. Since the alcohol acts as an excellent catalyst as well as a reaction solvent, an additional catalyst such as an alkali, and a solvent are not specially used but the polycarbonate resin can be decomposed in a high ratio equal to or higher than that obtained by using them.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-41049

(P2003-41049A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 J 11/24		C 0 8 J 11/24	4 F 3 0 1
B 0 1 J 3/00		B 0 1 J 3/00	A 4 H 0 0 6
C 0 7 C 37/01		C 0 7 C 37/01	
68/06		68/06	Z
// C 0 7 C 39/16		39/16	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-234502 (P2001-234502)

(22) 出願日 平成13年8月2日 (2001.8.2)

(71) 出願人 591167430

株式会社関西新技術研究所

大阪府大阪市中央区平野町4丁目1-2

(72) 発明者 川嶋 文人

京都府京都市下京区中堂寺南町17番地 株式会社関西新技術研究所内

(72) 発明者 北川 博久

京都府京都市下京区中堂寺南町17番地 株式会社関西新技術研究所内

(74) 代理人 100109737

弁理士 岡崎 豊野

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂のリサイクル方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 副反応を抑制し、かつ、環境上の悪影響が少ないポリカーボネート樹脂のリサイクル方法を提供する。

【解決手段】 ポリカーボネート樹脂を亜臨界又は超臨界状態のアルコール類と混合しエステル交換反応により分解させてジヒドロキシ化合物及び／又はカーボネート化合物を製造する。アルコール類が反応溶媒であると同時に優れた触媒としても作用するため、別途アルカリ等の触媒や、溶媒類を用いることなくこれらを用いた場合と同等又はそれ以上の高回収率でポリカーボネート樹脂を分解することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】ポリカーボネート樹脂を亜臨界又は超臨界状態のアルコール類にて処理することを特徴とするポリカーボネート樹脂のリサイクル方法。

【請求項 2】ポリカーボネート樹脂を、前記アルコール類により分解してジヒドロキシ化合物及び／又はカーボネート化合物を製造することを特徴とする請求項 1 記載のポリカーボネート樹脂のリサイクル方法。

【請求項 3】前記アルコール類がメタノールであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のポリカーボネート樹脂のリサイクル方法。

【請求項 4】前記アルコール類による処理を、分解反応温度 150℃～500℃、分解反応圧力 3MPa～60MPa の範囲内で行うことを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のポリカーボネート樹脂のリサイクル方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリカーボネート樹脂のリサイクル方法に関するものであり、より詳しくは、不用となったポリカーボネート樹脂を分解してジヒドロキシ化合物及び／又はカーボネート化合物を製造する、ポリカーボネート樹脂のリサイクル方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリカーボネート樹脂は耐熱性、耐衝撃性、透明性に優れ、レンズ、コンパクトディスク等の光学材料として、さらに建築材料、自動車部品、OA 機器等様々な用途に利用され、大量に生産、消費されている。その使用量は年々増加しており、今後更に増加することが予想される。

【0003】しかしながら、これらポリカーボネート樹脂製品はその利用が終了すると、ほとんどは廃棄物として焼却又は地中に埋める等の方法で処分されており、石化資源の保護、ならびに環境保護の観点から問題となっている。また不用になったポリカーボネートの一部は再成形して利用することが行われているが、再成形に際しては分子量低下、物性低下、着色等の問題があり、大量に再利用することは困難である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ポリカーボネート樹脂のリサイクルのための分解方法としてはすでにいくつかの方法が開示されており、例えば特開平 07-196582 号公報には、溶媒としてフェノールを、触媒としてトリプロピルアミンを用いて分解を行う方法が開示されている。また特開平 10-259151 号公報、特開 2001-139723 号公報では溶媒としてメタノールあるいはトルエンを、触媒として水酸化ナトリウムを用いた方法が開示されている。

【0005】しかし、これらの方法では触媒の添加が必要であるため、分解反応中に触媒により副反応が起こりやすくなる可能性があり、また分解反応後においても触

媒を除く精製操作が必要となる。またフェノール、トルエン等の使用は環境影響の観点からもあまり好ましくない。

【0006】本発明は、ポリカーボネート樹脂のリサイクルを実施するのに必要となる技術の提供を目的とし、さらに詳しくはポリカーボネート樹脂を分解し、ジヒドロキシ化合物及び／又はカーボネート化合物を製造するに際し、副反応を抑制し、かつ、環境上の悪影響が少ないリサイクル方法を提供するものであり、これら化合物を再び化成品原料として高回収率利用することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、亜臨界または超臨界状態のアルコール類でポリカーボネート樹脂を処理することで効率的にポリカーボネート樹脂を分解し、ジヒドロキシ化合物及び／又はカーボネート化合物を製造することにより、上記目的を達成できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、請求項 1 のポリカーボネート樹脂のリサイクル方法は、上記の課題を解決するために、ポリカーボネート樹脂を亜臨界又は超臨界状態のアルコール類にて処理することを特徴としている。

【0009】請求項 2 のポリカーボネート樹脂のリサイクル方法は、上記の課題を解決するために、ポリカーボネート樹脂を、前記アルコール類により分解してジヒドロキシ化合物及び／又はカーボネート化合物を製造することを特徴としている。

【0010】請求項 3 のポリカーボネート樹脂のリサイクル方法は、上記の課題を解決するために、前記アルコール類がメタノールであることを特徴としている。

【0011】上記の構成によれば、亜臨界又は超臨界状態のアルコール類にて処理することにより、アルコール類が反応溶媒であると同時に優れた触媒としても作用するため、別途アルカリ等の触媒や、溶媒類を用いることなく、これらを用いた場合と同等又はそれ以上の高回収率でポリカーボネート樹脂を分解することができる。これにより、触媒を加えることによる副反応を抑制し、かつ、環境に悪影響を及ぼさないポリカーボネート樹脂のリサイクル方法を提供できる。

【0012】請求項 4 のポリカーボネート樹脂のリサイクル方法は、上記の課題を解決するために、前記アルコール類による処理を、分解反応温度 150℃～500℃、分解反応圧力 3MPa～60MPa の範囲内で行うことを特徴としている。

【0013】上記の構成によれば、アルコール類による処理を上記反応条件で行うことで、副反応がさらに抑制され、より高回収率でポリカーボネート樹脂のリサイクルを行うことができる。

【0014】以下本発明を詳細に説明する。本発明にお

けるポリカーボネート樹脂とは、 $-O-R-O-C=O$ の構造単位を有するポリマーであり、Rは脂肪族化合物、脂環式化合物、芳香族化合物であり、好ましくはRは芳香族化合物であり、より好ましくはRは $Ar1-X-Ar2$ の構造を有する化合物である。ここで $Ar1$ 、 $Ar2$ は芳香族基である。Xは、 $Ar1$ と $Ar2$ とを連結する基であれば、特に限定されないが、例えば、炭素数 $n=1, 2, \dots$ 等のアルキル基等が挙げられる。

【0015】一般的には、ポリカーボネート樹脂は、上記 $Ar1-X-Ar2$ の構造を有する二価アルコールである $H0-Ar1-X-Ar2-OH$ と、カーボネート前駆体である $R1-O-COO-R2$ との重合によって製造される樹脂である。また本発明においては製品の製造途中に生じた不良品、屑ポリマー、さらに使用済みCD等のポリカーボネート樹脂廃棄物もポリカーボネート樹脂のリサイクル原料として用いることが可能である。

【0016】二価アルコール $H0-Ar1-X-Ar2-OH$ の具体例としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 2-ビス(1'-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2-(4'-ヒドロキシフェニル)-2-(3'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)イソブタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらは単独で、あるいは2種以上混合して使用してもよい。上記例示の化合物のうち、本発明において、特に好ましく使用される二価アルコールはビスフェノールAである。

【0017】カーボネート前駆体である $R1-O-COO-R2$ の具体例としては、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ホスゲン等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0018】リサイクル原料のポリカーボネート樹脂は、(1)粉砕してスラリーとして、(2)加熱して溶解状態にして、(3)溶媒に溶解した状態で、あるいは(4)固形のままで、反応容器に供給される。反応容器は流通式、半回分式、またはバッチ式反応器で処理を行う。反応溶媒、原料は流通式、あるいは半回分式装置においては熱交換器等によりあらかじめ加熱され、反応容器に供給することが可能である。

【0019】本発明で反応溶媒として使用するアルコール類としては、芳香族アルコール、アルキルアルコールが好ましいが、亜臨界、超臨界の温度、圧力条件、経済性を考えるとメタノールがより好ましい。芳香族アルコールの具体例としてはフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾールが挙げられ、アルキルアルコー

ルの具体例としてはメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール等が列挙されるがこれらに限定されるものではない。

【0020】アルコール類は分解すべきポリカーボネート樹脂に対して、通常1~1000重量部、より好ましくは5~100重量部添加するのが好ましい。

【0021】本反応における亜臨界状態とは、流体が超臨界状態となる臨界温度を $T_c(^{\circ}C)$ 、臨界圧力を $P_c(MPa)$ 、流体温度(分解反応温度)を $T(^{\circ}C)$ 、流体圧力(分解反応圧力)を $P(MPa)$ とすると、温度においては T/T_c が0.6以上1.0未満の範囲内に、また圧力においては P/P_c が0.3以上1.0未満の範囲内に分解反応温度及び分解反応圧力の少なくともいずれか一方がある状態であり、より好ましくは温度においては T/T_c が0.8以上1.0未満の範囲内に、また圧力においては P/P_c が0.6以上1.0未満の範囲内に、分解反応温度及び分解反応圧力の少なくともいずれか一方がある状態を、さらに好ましくは温度においては T/T_c が0.9以上1.0未満の範囲内に、また圧力においては P/P_c が0.7以上1.0未満の範囲内に分解反応温度及び分解反応圧力の少なくともいずれか一方がある状態を意味する。

【0022】本分解反応は亜臨界、あるいは超臨界状態のアルコール類を使用するため反応溶媒に応じてその使用温度が異なるが、反応温度が所定範囲を超えると副反応が進行し、副生成物が増加し、また反応温度が所定範囲を下回ると反応時間が長くなるあるいは未反応成分の残存等の問題が生じる恐れがある。したがって、例えば、メタノールを本発明に係るアルコール類、すなわち反応溶媒として用いた場合には、分解反応温度は $150^{\circ}C \sim 500^{\circ}C$ が好ましく、 $200^{\circ}C \sim 350^{\circ}C$ がより好ましく、さらに好ましくは $230^{\circ}C \sim 290^{\circ}C$ である。

【0023】分解反応圧力についても反応溶媒が亜臨界、または超臨界状態になるのに必要な圧力が必要であるが、圧力が所定範囲を超えると、反応装置の耐圧性が必要となり装置が複雑化すると共に高コストとなるため好ましくない。反応圧力は、例えばメタノールの場合は $3MPa \sim 25MPa$ が好ましく、 $5MPa \sim 20MPa$ がより好ましく、さらに好ましくは $6MPa \sim 15MPa$ である。

【0024】反応時間は反応温度、反応圧力に応じて調整することが必要であり、反応温度が高いほど副反応による副生成物の増加が起るため、反応時間を短くするほうが好ましく、温度と時間の調整が必要である。

【0025】本分解反応はエステル交換反応であり、通常1%以下の酸触媒、アルカリ触媒等の種々の触媒をさらに1/10~1/100の使用量にて併用することも可能である。しかしながら、本発明のリサイクル方法を用いれば、亜臨界、超臨界状態での処理を行うため、触媒を添加しなくてもポリカーボネートを分解し、ジヒドロキシ化合物及び/又はカーボネート化合物を製造することが

可能である。

【0026】本反応では分解生成物の酸化等を防ぐために反応終了後の反応液は速やかに冷却し、圧力を下げた後、必要に応じて分離、精製を行う。分離、精製操作としては反応溶液中に溶媒を添加し、晶出した結晶を遠心分離、あるいは濾過等の方法で分離する方法、あるいは蒸留等により行うことができる。

【0027】本発明のポリカーボネート樹脂のリサイクル方法を用いて製造されるジヒドロキシ化合物とカーボネート化合物とは、その原料であるポリカーボネート樹脂の組成に依存する。本発明により製造されるジヒドロキシ化合物としては、脂肪族化合物、脂環式化合物、芳香族化合物の二価アルコールであり、好ましくは芳香族二価アルコールであり、より好ましくは先に具体例をあげたHO-Ar1-X-Ar2-OHの構造を有する二価アルコールである。

【0028】また、本発明のポリカーボネート樹脂のリサイクル方法を用いて製造されるカーボネート化合物の具体例としてはジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート等が列挙されるがこれらに限定されるものではない。

【0029】分解生成物はポリカーボネート樹脂、あるいは他の樹脂原料、化成品原料としてその純度に応じてリサイクルし、用いることが可能である。また反応溶媒であるアルコール類のリサイクルも可能である。

【0030】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明の説明を行うが本発明の主旨を逸脱しない限りこの説明のみにて本発明が限定されるものではない。

【0031】〔実施例1〕廃CDから回収したポリカーボネート0.6gとメタノール6mlを容積10mlの耐圧反応容器に投入し、密閉した後、反応容器を電気炉内*

に設置した。以下に反応条件として示す所定の温度、圧力になった後、所定時間反応を行った。反応終了後冷却し、反応溶液をHPLC（カラム：ODS-C18、展開溶媒：CH₃CN 40%水溶液、検出：UV254nm）、ならびにNMRにて分析した。すなわち、HPLC溶出パターン/Area値より、ビスフェノールAの定量を行ない、回収率（%）を算出すると共に、NMRによりビスフェノールA等の生成を確認した。反応条件として、メタノールの亜臨界条件、温度250℃、圧力7.7MPa、反応時間60分において反応を行ったところ、回収率にして、ビスフェノールA：90%、ジメチルカーボネート：88%、副生成物あるいは未反応物（副生成物等）：10%が生成した。結果を表1に示す。

【0032】〔実施例2〕反応条件を超臨界条件、温度289℃、圧力13.1MPa、反応時間60分に変える以外は実施例1と同様に反応を行ったところ、ビスフェノールA：85%、ジメチルカーボネート：86%、副生成物あるいは未反応物：15%が生成した。結果を表1に示す。

【0033】〔実施例3〕反応条件を超臨界条件、温度280℃、圧力12.0MPa、反応時間30分に変える以外は実施例1と同様に反応を行ったところ、ビスフェノールA：64%、ジメチルカーボネート：60%、副生成物あるいは未反応物：36%が生成した。結果を表1に示す。

【0034】〔比較例1〕反応条件を、温度115℃、圧力0.3MPa、反応時間60分に変える以外は実施例1と同様に反応を行ったところ、ビスフェノールA：0%、未反応物：100%となり反応は全く進行しなかった。

30 結果を表1に示す。

【0035】

【表1】

	反応温度 (℃)	圧力 (MPa)	時間 (min)	ビスフェノールA	ジメチルカーボネート	副生成物等	備 考
				回収率[%]	回収率[%]	回収率[%]	
実施例1	250	7.7	60	90	88	10	亜臨界
実施例2	289	13.1	60	85	86	15	超臨界
実施例3	280	12.0	30	64	60	36	超臨界
比較例1	115	0.3	60	0	0	100	

【0036】表1の結果より明らかなように、本発明のポリカーボネート樹脂のリサイクル方法を用いれば、アルカリ等の触媒、フェノール、トルエン等の反応溶媒を使用することなく、高回収率でジヒドロキシ化合物及び/又はカーボネート化合物を得られることがわかる。また、副反応物、未反応物等が最小限に抑えられることがわかる。

【0037】

【発明の効果】亜臨界、超臨界状態のアルコールを反応溶媒として利用することにより無触媒にてポリカーボネート樹脂を分解してジヒドロキシ化合物及び/又はカーボネート化合物を製造し、再び原料として利用するポリカーボネート樹脂のリサイクルが、工業的に実施できるという効果を奏する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 C 69/96		C 0 7 C 69/96	Z
C 0 8 L 69:00		C 0 8 L 69:00	

(72) 発明者 傳 慶一
京都府京都市下京区中堂寺南町17番地 株
式会社関西新技術研究所内

(72) 発明者 阪井 敦
京都府京都市下京区中堂寺南町17番地 株
式会社関西新技術研究所内
F ターム (参考) 4F301 AA26 AB03 CA09 CA23 CA41
CA51 CA72 CA73
4H006 AA05 AB46 AB84 BC10 BC11